

高Crフェライト系耐熱鋼溶接金属におけるクリープ特性 および靱性に及ぼすV, Nb, Tiの影響

畑野 等*・村上 俊夫*・佐藤 統宣*²・中川 武*³・後藤 明信*⁴

Effects of V, Nb and Ti on Creep Property and Toughness of Weld Metals for High Cr Ferritic Heat Resisting Steels

Hitoshi HATANO, Toshio MURAKAMI, Munenobu SATO, Takeshi NAKAGAWA and Akinobu GOTOH

Synopsis : The effects of V, Nb and Ti on the creep property and the toughness of weld metals for high Cr ferritic heat resisting steels were investigated. The following were clarified:

- (1) Increasing V from 0 mass% to 0.11 mass% improves the creep property and impairs the toughness. Increasing V by more than 0.11 mass% impairs the creep property and improves the toughness.
- (2) The creep property is improved and the toughness is impaired by adding a small amount of Ti.
- (3) Addition of Nb improves the creep property and impairs the toughness. However it improves the balance between the creep property and toughness more than the addition of V and Ti.
- (4) The changes of the properties due to V, Nb and Ti could be explained by changes in the morphology of MX.
- (5) The changes in morphology of MX could be explained by changes of driving force and grain growth kinetics.

Key words: weld metal; creep property; toughness; high Cr ferritic heat resisting steel; MX.

1. 緒言

発電プラントのエネルギー効率向上を目指した高温高圧化に対応するため、高Crフェライト系耐熱鋼の研究が活発に行われている¹⁻⁵⁾。しかしながら、それらのほとんどは母材に関するもので、実用化に際して重要となる溶接金属に関する研究は少ない^{6,7)}。

高Crフェライト系耐熱鋼においてクリープ特性は最も重要な特性であるが、その向上には母相の焼戻しマルテンサイト組織の安定化^{1,2)}に加え、析出強化が重要となる。特に、V, Nbなどを添加した高Crフェライト系耐熱鋼においては、V, Nbを主の構成元素とするMX析出物による析出強化が重要な役割を果たしており、母材に関しては多数の基礎的な研究^{3,4)}が行われ、母材における最適成分の提案⁵⁾などもされるに至っている。

一方、溶接金属においてはMXの析出挙動に関する研究は少なく、その材料設計指針などは未解明のままとなっている。非常に遅い凝固速度に加え、焼入れ前に加熱保持が加わる母材に対し、溶接金属は溶融状態から著しく速い凝固速度で冷却され、保持されることなくマルテンサイト組織となるため、MXの析出挙動も母材とは大きく変化する

ことが推測される。また、MXはマトリックスと整合析出することから靱性劣化の原因ともなりうると考えられ、靱性確保が困難である溶接金属においてはMXの析出形態の制御は非常に重要であると考えられる。

これらのことから、高Crフェライト系耐熱鋼溶接金属において、MXはクリープ特性、靱性に大きな影響を与え、それらの挙動は母材におけるものと異なると考えられる。そこで本研究では、高Crフェライト系耐熱鋼溶接金属において、MXの主構成元素であるV, Nb, Tiがクリープ特性、靱性に及ぼす影響について調査するとともに、MXの析出形態の観点からクリープ特性、靱性に与える影響を研究した。

2. 実験方法

2.1 供試溶接金属

0.07mass% C–0.3mass% Si–1mass% Mn–0.7mass% Ni–9mass% Cr–0.2mass% Mo–1.8mass% W–0.18mass% V–0.03mass% Nb–0.05mass% Nを基準成分として、V量を0.01~0.19 mass%、Nb量を0~0.057 mass%およびTi量を0~0.020 mass%まで変化させた溶接金属を、被覆アーク溶接法により作製し、

平成17年6月8日受付 平成17年10月20日受理 (Received on June 8, 2005; Accepted on Oct. 20, 2005)

* 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

*2 神戸製鋼所溶接カンパニー (Technical Development Dept., Welding Company, Kobe Steel, Ltd.)

*3 神戸製鋼所溶接カンパニー (現: 神鋼溶接サービス (株)) (Technical Development Dept., Welding Company, Kobe Steel, Ltd., now Shinko Welding Service Co., Ltd.)

*4 神戸製鋼所溶接カンパニー (現: (財) 工業所有権協力センター) (Technical Development Dept., Welding Company, Kobe Steel, Ltd., now Industrial Property Cooperation Center)

Table 1. Chemical compositions of weld metals.

Weld metal	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	Ti	N	O
V1	0.066	0.28	0.93	0.70	8.40	0.18	1.88	0.01	0.025	0.005	0.048	0.035
V2	0.068	0.29	0.91	0.70	8.63	0.18	1.93	0.11	0.029	0.005	0.049	0.036
V3	0.066	0.25	0.97	0.69	8.40	0.19	1.87	0.17	0.027	0.004	0.046	0.038
V4	0.073	0.29	0.90	0.67	8.72	0.21	1.83	0.18	0.027	<0.002	0.046	0.034
V5	0.070	0.28	0.98	0.69	8.68	0.18	1.89	0.18	0.032	0.004	0.048	0.036
V6	0.068	0.29	0.88	0.69	8.45	0.18	1.83	0.19	0.033	0.005	0.050	0.036
Nb1	0.072	0.32	0.88	0.65	8.60	0.20	1.68	0.18	<0.002	<0.002	0.045	0.031
Nb2	0.068	0.26	0.89	0.69	8.48	0.18	1.86	0.19	0.014	0.005	0.050	0.037
Nb3	0.075	0.28	0.89	0.67	8.78	0.21	1.76	0.18	0.057	<0.002	0.045	0.032
Ti1	0.073	0.30	0.97	0.67	8.56	0.18	1.93	0.19	0.035	0.008	0.051	0.028
Ti2	0.091	0.46	0.94	0.69	9.08	0.20	1.77	0.22	<0.002	0.020	0.046	0.033

Table 2. Joint design and welding conditions.

Joint design			Welding conditions				
Plate thickness (mm)	Groove angle (°)	Root gap (mm)	Welding position	Electrode size (mm)	Welding current (A)	Heat input (kJ/cm)	Preheat and interpass temp. (°C)
20	20	16	Flat	4.0	165	16~18	200~260

供試溶接金属とした。供試溶接金属の化学成分を Table 1 に示す。用いた開先形状および溶接条件は Table 2 に示した。供試溶接金属を 740°C で 8 時間の溶接後熱処理 (PWHT) を施した後に、クリープ特性および靱性を評価した。クリープ特性は、温度 650°C、応力 123 MPa でのクリープ破断時間により評価した。また、靱性は 0°C におけるシャルピー吸収エネルギー (vE_0) により評価した。

2.2 組織観察および炭化物の析出形態の観察

それぞれの供試溶接金属の PWHT 後のものについて、光学顕微鏡を用いて組織観察を行った。また、溶接まま (As welded) および PWHT 後のものについて透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて抽出レプリカ法により、析出物の形態を調査した。観察位置は、光学顕微鏡観察、TEM 観察ともに、溶接最終パスの中央部とした。析出物の同定については、電子線回折パターンおよびエネルギー分散型 X 線解析装置 (EDX) により同定した。

2.3 析出物の定量評価

熱処理による析出物の析出量の変化を調査するために、供試溶接金属 V6 について、溶接ままおよび PWHT 後のものを電解抽出し、得られた残渣について Cr, V, Nb 量を化学分析により測定し、それらの析出量を求めた。電解抽出条件は、10mass% アセチルアセトン-1mass% テトラメチルアンモニウムクロリド-メタノール溶液を電解液として用いて、200 A/m² 以下の電流下で抽出し、0.1 μm のフィルターを用いた。

2.4 熱力学平衡計算

熱力学計算ソフト Thermo-calc を用いて熱力学平衡計算を行った。データベースは SSOL を用い、計算で考慮した元素は、Fe, C, Si, Mn, Ni, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti, N の 12 元素である。

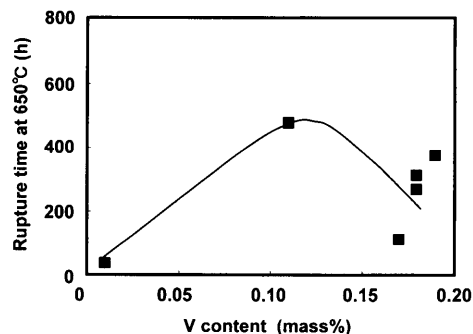


Fig. 1. Effect of V content on rupture time of weld metals ($\sigma=123$ MPa).

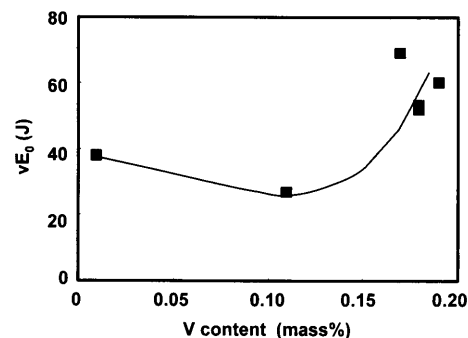


Fig. 2. Effect of V content on toughness of weld metals.

3. 結果

3.1 クリープ破断時間および靱性に及ぼす V, Nb, Ti 量の影響

Fig. 1 にクリープ破断時間に及ぼす V 量の影響を、Fig. 2 に靱性に及ぼす V 量の影響を示す。クリープ破断時間は 0.11 mass% V で最大を示すが、靱性は逆に最小を示す。

Fig. 3 にクリープ破断時間に及ぼす Nb 量の影響を、Fig. 4 に靱性に及ぼす Nb 量の影響を示す。クリープ破断時間は Nb 量の増加とともに長くなり、靱性は 0.03 mass% 以上で大きく劣化する。

Fig. 5 にクリープ破断時間に及ぼす Ti 量の影響を、Fig. 6 に靱性に及ぼす Ti 量の影響を示す。0.010 mass% の微量の Ti 添加によりクリープ破断時間は大幅に改善されるが、一方、靱性は Ti 量の増加とともに大きく劣化する。

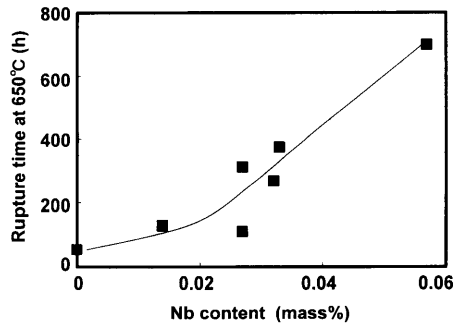


Fig. 3. Effect of Nb content on rupture time of weld metals ($\sigma=123$ MPa).

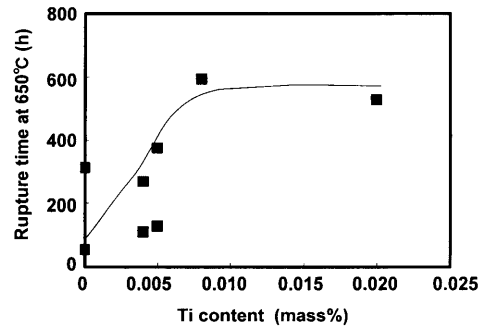


Fig. 5. Effect of Ti content on rupture time of weld metals ($\sigma=123$ MPa).

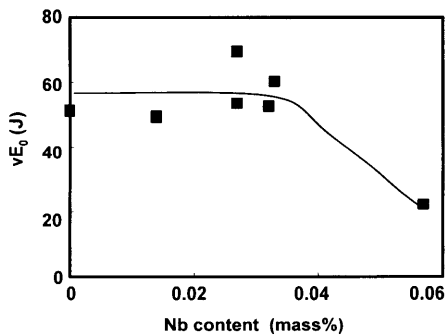


Fig. 4. Effect of Nb content on toughness of weld metals.

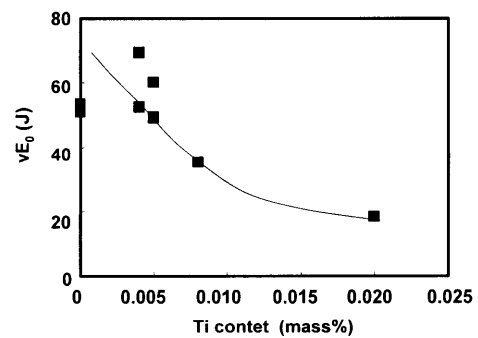


Fig. 6. Effect of Ti content on toughness of weld metals.

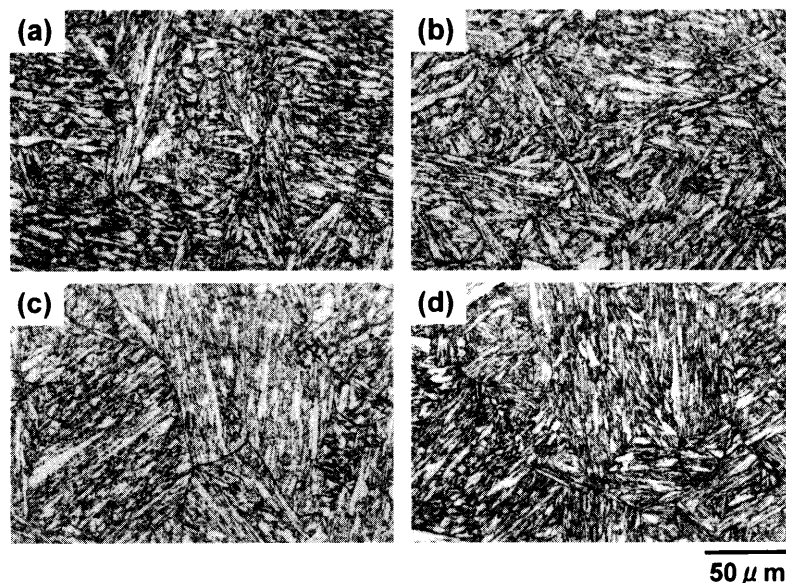


Fig. 7. Optical microstructures of weld metals after PWHT (740°C-8h). (a) Weld metal V1, (b) weld metal V6, (c) weld metal Nb3, (d) weld metal Ti2.

以上の結果から、V量が0.11 mass%において、クリープ破断時間は最大を示し、靱性は最小を示すが、Nb, Tiについては添加量とともに、クリープ破断時間は改善するものの、靱性は劣化することが明らかとなった。また本研究での検討範囲では、クリープ破断時間と靱性とはほぼトレードオフの関係にあることが分かった。

3・2 供試溶接金属のマトリックス組織

Fig. 7に代表的な溶接金属(V1, V6, Nb3, Ti2)のPWHT後の光学顕微鏡組織を示す。光学顕微鏡像からはいずれも典型的な焼戻しマルテンサイト組織を示している。また、V, Nb, Ti量の変化で溶接金属組織に大きな変化は見られていない。この結果から、本研究の供試溶接金属はPWHT後にはいずれも焼戻しマルテンサイト組織であり、V, Nb, Ti

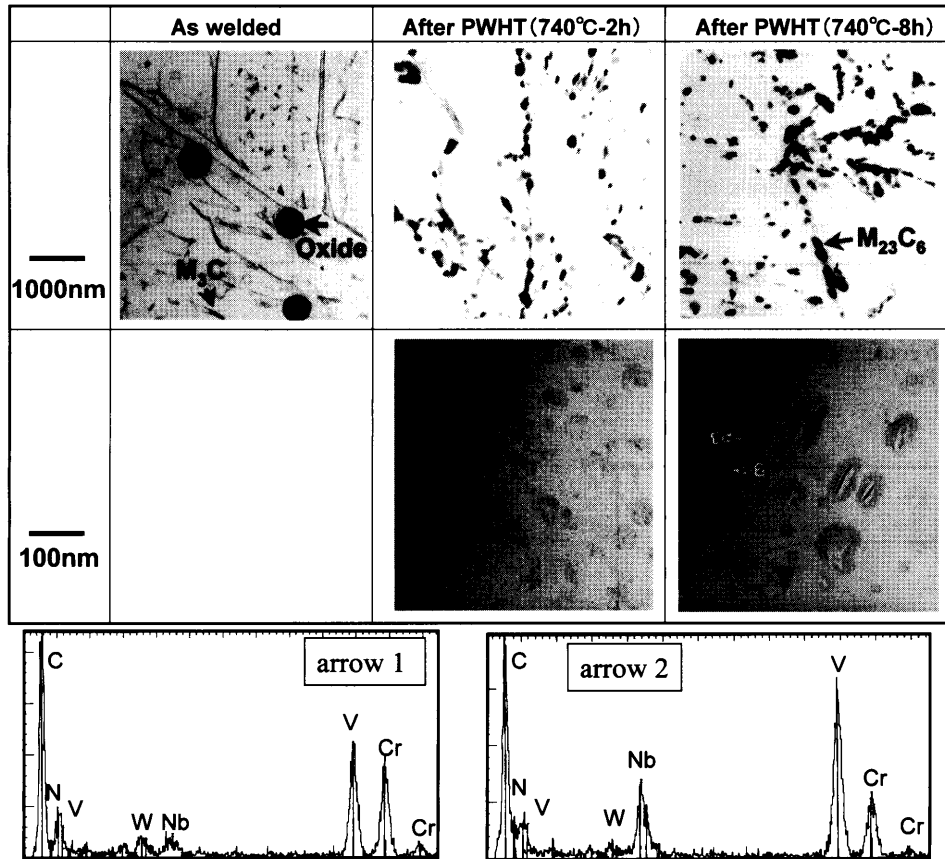


Fig. 8. Effects of heat treatments on the morphology of precipitates in the standard weld metal and EDX spectrums of precipitates. (Weld metal V3: 0.07C-0.3Si-1Mn-0.7Ni-8.4Cr-0.2Mo-1.9W-0.18V-0.03Nb-0Ti-0.05N.)

量の変化により大きくは変化しないことがわかる。またこのことから、いずれの溶接金属も溶接ままではマルテンサイトになっているものと推察できる。

3・3 MXの析出形態に及ぼす保持時間の影響

Fig. 8に基準成分系溶接金属(V3)の溶接ままおよびPWHT後における析出物をTEMにより観察した結果を示す。PWHT中の析出物の形態の変化を詳細に調べるため、PWHT-2時間後のものについても観察した。溶接まま材では、酸化物の他には、マルテンサイトがオートテンパーされ析出したと考えられるM₃Cが一部観察されるのみで、他の析出物は観察されなかった。PWHT-2時間後には数nmの微細なMXが多量に析出するとともに、旧γ粒界およびラス境界と考えられる位置に数十nmの粗大なM₂₃C₆が析出する。PWHT-8時間後にはPWHT-2時間後に比べMXは針状に粗大化する傾向がみられたが、M₂₃C₆には大きな変化は見られなかった。MXは微細に析出するが、その後の粒成長が速いのに対し、M₂₃C₆は粗大に析出し、その後の粒成長は小さい。また、Fig. 8からPWHT-8時間後のMXの形態には、比較的微細で角状となっているものと針状に粗大化したものの2種類が存在することがわかった。EDXを用いて析出物中の化学成分の差を調査した結果をFig. 8に合わせて示した。MXはV, Cr, Nb, Wを含有するが、針状に粗大化した析出物中に比べ角状の微細なMXはNbの

Table 3. Precipitate content of Cr, V and Nb (weld metal V6).

Conditions	Cr	V	Nb
As welded	0.061	0.004	0.002
After PWHT(740°C-2hr)	1.400	0.100	0.018
After PWHT(740°C-8hr)	1.400	0.100	0.020

含有割合が高い傾向を示すことがわかった。

M₂₃C₆およびMXのPWHT保持による析出量の変化を調査するため、供試溶接金属V6の溶接まま、PWHT-2時間後およびPWHT-8時間後の析出物の主要構成元素であるCr, V, Nbの析出量を調査した。その結果をTable 3に示す。溶接ままではいずれの元素もほとんど析出していないが、PWHT-2時間後には多量析出し、PWHT-8時間ではあまり変化していない。このことから、M₂₃C₆、MXはPWHT-2時間ではほぼ析出を完了し、その後はオストワルド成長していると考えられる。

3・4 MXの析出形態に及ぼすV, Nb, Ti量の影響

Fig. 9にNb, Ti添加が析出物の析出形態に及ぼす影響を示す。0.18mass%V-Nb, Ti無添加材(Nb1)と、それに0.06mass% Nb(Nb3)を添加したものの、0.02mass% Ti(Ti2)を添加したものの3種類の溶接金属のPWHT-2時間後および8時間後の析出物をTEMで観察した結果を示した。Nb-Ti無添加材(Nb1)は、PWHT-2時間後にMXが針状に粗大化し

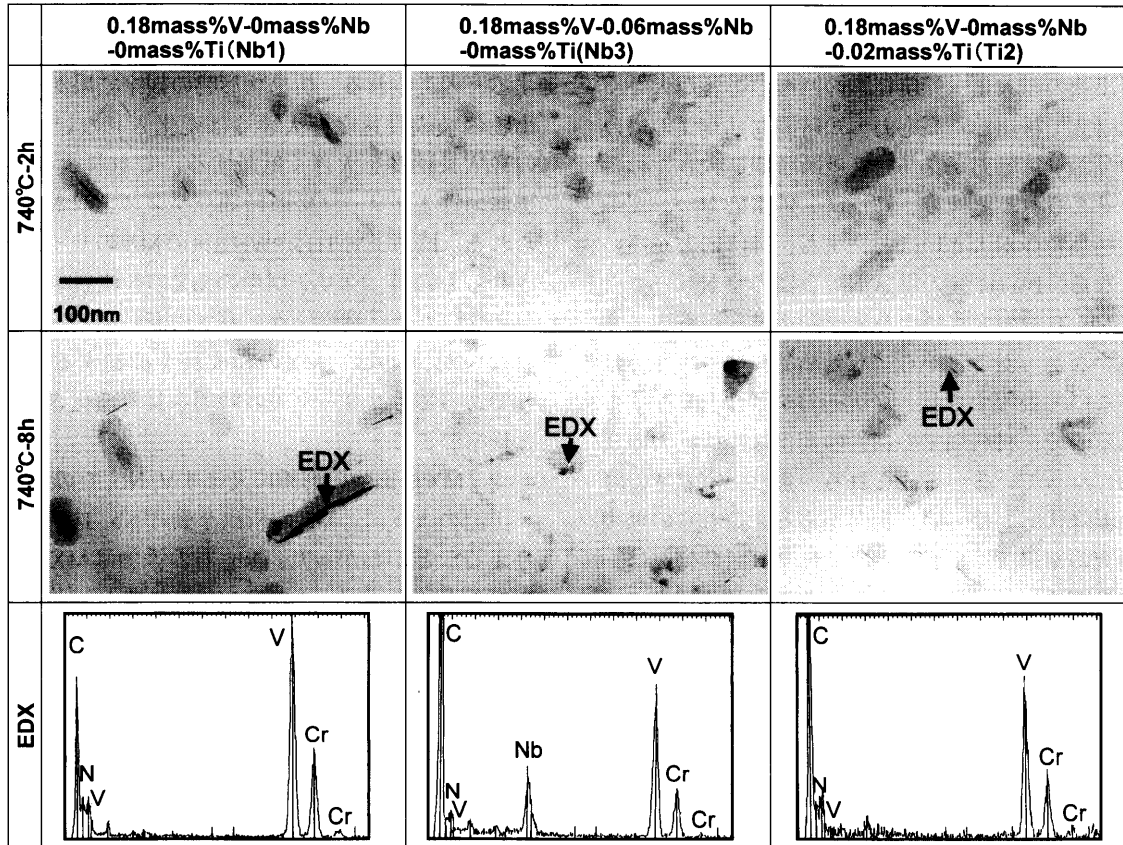


Fig. 9. Effects of Nb and Ti on the morphology of precipitates in weld metals after PWHT and EDX spectrums of precipitates.

ており、8時間後にはさらに著しく粗大化する。一方、Nb添加材(Nb3)、Ti添加材(Ti2)はともに、MXは比較的微細である。Ti添加材は、PWHT-2時間後では非常に微細に析出するものの、PWHT-8時間後では一部に針状に粗大化したMXが観察される（ただし、その大きさはNb-Ti無添加材に比べ微細である）。一方、Nb添加材はPWHT-2時間後までに微細に析出し、PWHT-8時間後でも微細なままであり、Nb-Ti無添加材、Ti添加材で観察される針状のMXは観察せず、MXの形状はどれも角状である。この結果は、3.3での角状で微細な析出物がNbを多く含有するという結果とよく対応している。

また、Fig. 9にPWHT-8時間後のそれぞれの成分における代表的なMXのEDX分析結果を示した。Nb-Ti無添加材ではMXはV, Crを主体としているのに対し、Nb添加材はV, Crに加えNbも含有する。また、Ti添加材は、V, Crを主体とし、Tiを含んでいない。このことから、Ti添加材のMXはTiを含まないか、或いは含んでも極微量であると考えられる。Tiは酸素および窒素との親和性が高いことから溶接時に酸化物或いは窒化物を形成している可能性があると考えられたため、0.020 mass% Tiを含む溶接金属(Ti2)の溶接まま材から電解抽出により残渣を採取し、酸化物および窒化物として生成するTi量を求めた。その結果、0.008 mass%が残渣として抽出された。溶接ままでは酸化物のみが生成しているというTEM観察結果とあわせて考

えると、0.020 mass%の内、少なくとも0.008 mass%は酸化物或いはその周囲に窒化物を形成しており、MXの析出に影響を与える有効Ti量は最大でもわずか0.012 mass%であるといえる。このため、MX中のTi量も微量となり、EDXでは検出できなかったものと考えられる。

以上の結果から、Nb-Ti無添加材ではMXは比較的粗大に析出し、その後の析出速度も速く、針状に粗大化することがわかった。また、Nb, Tiの添加はいずれもMXの析出初期のサイズ（析出サイズ）を小さくする。特にNbは、MXの形状を角状にするとともに、粒成長速度を大幅に低下させることが明らかとなった。

4. 考察

4.1 クリープ破断時間および靱性におよぼす析出物形態の影響

本研究の結果から、V, Nb, Ti量の変化によりクリープ破断時間および靱性は変化することがわかった。これらの変化についてMXの析出形態の観点から考察する。まずクリープ破断時間と靱性とがほぼトレードオフの関係になっていることに関して考察する。低応力長時間条件におけるクリープ破断は、析出強化、転位強化などにより強化された初期組織が、高温長時間、応力を加えられた状態となることで、析出物の粗大化、転位組織の回復により徐々に基

底クリープ強度（母相本来の変形抵抗）に変化していく過程で生じると考えられている。低応力、長時間クリープになるほど析出物の粗大化、転位組織の回復の影響が大きくなるが、本研究で採用した高応力・短時間クリープの場合は、初期の高温降伏応力がクリープ破断時間に大きく影響を与えると考えられる。一方、靱性は、破壊応力が一定の場合、有効結晶粒径が大きいほど、また、降伏応力が高いほど、低くなる。PWHT後の供試溶接金属のマトリックス組織は、V, Nb, Ti量の変化により光学顕微鏡像から大きくは変化していなかったことから、有効結晶粒径も大きくは変化していないと過程すると、降伏応力が靱性を支配すると考えられるので、材料間での靱性の変化は降伏応力の変化が支配的になっていると考えられる。また、室温での降伏応力と高温降伏応力は一般に相関がある。これらの理由により本研究の結果では、靱性とクリープ破断時間とはトレードオフの関係になっているものと考えられる。

一方、Nbはクリープ破断時間と靱性とのバランスを改善するといえる。クリープ破断時間と靱性のバランスを（クリープ破断時間） \times (vE_0)と定義し、Nb量との関係をFig.10に示した。Vが添加されていないV1とTiが多量に添加されているT2を除けば、0.04 mass% NbまではNb量の増加とともにクリープ破断時間・靱性バランスは改善される。これはMXの析出物形態の変化から説明できる。上述したように、本研究の範囲内ではクリープ破断時間と靱性はPWHT後の降伏応力の影響が大きいいためほぼトレードオフの関係になるが、クリープ中の析出形態の変化を大

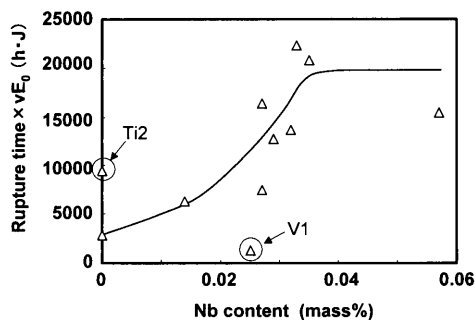


Fig. 10. Effect of Nb content on the balance between rupture time and vE_0 .

きく変化させた場合、即ち、析出物の粒成長速度を変化させた場合は、クリープ破断時間と靱性とのバランスは変化すると考えられる。析出物形態の観察結果から、V, Tiは析出物の粒成長速度を大きくは変化させないが、NbはMXの粒成長速度を大きく低減する。これにより、Nb量の増加は靱性・クリープ破断時間バランスを改善させると考えられる。即ち、V, TiはPWHT後のMXのサイズ・量を変化させるものの、クリープ中のMXの粒成長挙動には変化を与えないため、靱性・クリープ破断時間バランスは改善されないが、Nbは、MXの粒成長を抑制するため、同じ靱性であってもクリープ破断時間を長寿命化させているものと推察できる。

4.2 MX析出物の形態に及ぼすV, Nb, Tiの影響

上記のように、MXの析出挙動にNb, Tiが大きな影響を与えることがわかった。Nb, Tiの添加はMXの析出サイズを微細化し、また、NbはMXの粒成長速度を低減する。これらのNb, TiによるMXの析出挙動の影響について考察する。

まず、MXの析出サイズの変化について考察する。本研究での溶接金属はAs weldedではほぼ完全なマルテンサイトとなっており、フェライトの過飽和固溶体とみなせる。MXは過飽和フェライトからPWHT中に析出した後、粒成長する。PWHT-2時間後の観察からMXはほぼ全面に均一に析出していることから、均質核生成していると思える。古典論の均質核生成を考えた場合、析出物の臨界半径 γ^* は、一般に下記式で表される⁸⁾。

$$\gamma^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

ただし、 σ は析出物とマトリックスとの界面エネルギー、 ΔG_v は析出物の析出の駆動力である。V, Nb, Ti量がMXの析出の駆動力に及ぼす影響を、Thermo-calcを用いて計算した結果をFig.11, 12に示す。PWHT時(740°C)の過飽和フェライトにおけるMXの析出の駆動力を計算することで ΔG_{MX} を求めた（計算に $M_{23}C_6$ は考慮していない）。Vの添加量が多くなっても ΔG_{MX} はほとんど変化しないが、Nb, Tiの添加量が多くなるにしたがって ΔG_{MX} が大きくなって

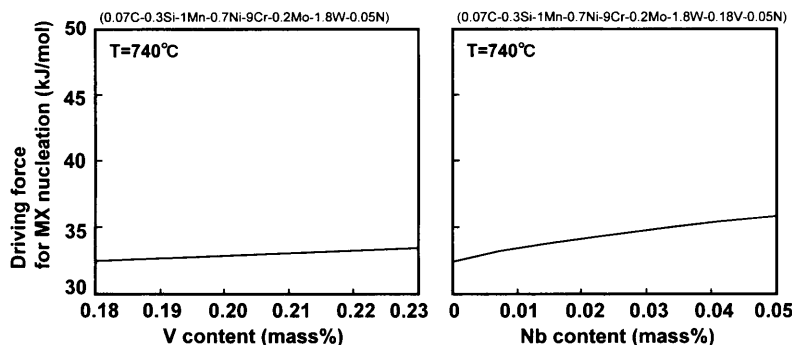


Fig. 11. Effect of V and Nb content on driving force for MX nucleation (calculated by Thermo-calc).

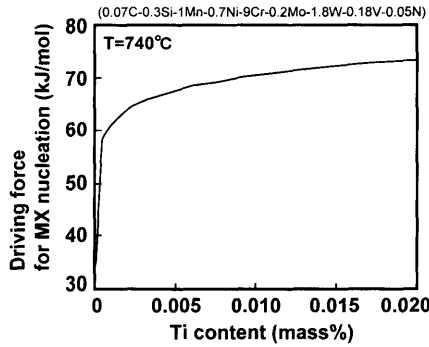


Fig. 12. Effect of Ti content on driving force for MX nucleation (calculated by Thermo-calc).

いることから、Nb, TiはMXの析出の駆動力を高め、MXの析出サイズを微細化するといえる。ただし、Nbの添加量の増加にともない ΔG_{MX} が緩やかに上昇するのに対し、Tiは0.002%程度の微量で ΔG_{MX} を大きく上昇させる。 σ がNb, Tiにより大きくは変化しないと考えた場合、MXの析出サイズに与える影響はNbよりもTiの方が著しく大きく、Tiは0.002 mass%の添加で γ^* を約半分(ΔG_{MX} が2倍)にする。このように、Tiは微量でMXの析出サイズを微細化することから、Fig. 9においてTi添加材のMXからTiは検出できなかったが、EDXでは検出できないほどの微量のTiが含有されており、そのためにMXが微細化したと考えられる。

一方粒成長に関しては、Nbはフェライト中の拡散速度がV, Crに比べ著しく小さいため、MXの粒成長を抑制していると推察できる。Rios⁹⁾はオーステナイト中の $(Nb_xV_{1-x})C$ のオストワルド成長について解析し、 $D_V C_V \gg D_{Nb} C_{Nb}$ の場合、粒成長速度定数 k は下記(1)式で表されることを導いた。

$$k = (2D_{Nb} \sigma V_m^2 C_{Nb} / RT) x^2 \dots \dots \dots (1)$$

ただし、 D_{Nb} はマトリックス中のNbの拡散係数、 σ は析出物とマトリックスとの界面エネルギー、 V_m は析出物のモル体積、 C_{Nb} はマトリックス中のNbの溶解度、 R は気体定数、 T は絶対温度である。また、Riosは、 $(M_x N_{1-x})C$ の炭化物全般に(1)式が適用できるとしており、 $D_N C_N \gg D_M C_M$ であるならば、

$$k = (2D_M \sigma V_m^2 C_M / R T) x^2$$

となる。本研究で対象としているMXの粒成長に関しても同様に考えられ、Nb添加により σ , V_m が多くは変化しないと考えると、

$$k = \beta \times (D_M C_M) / x^2 \quad \beta = (2\sigma V_m^2 / RT)$$

となり、粒成長速度 k は $(D_M C_M) / x^2$ に比例する。本研究におけるMXのMの構成元素はFig. 9のEDX結果からNb-Ti無添加材ではV, Crであり、Nb添加材ではV, Cr, Nbである。

Table 4. $D_M C_M$ of Cr, V and Nb in ferrite at 740°C (m^2/s).

Compositions	$D_{Cr} C_{Cr}$	$D_V C_V$	$D_{Nb} C_{Nb}$
0.18mass%V	5.7×10^{-18}	1.2×10^{-20}	-
0.18mass%V-0.01mass%Nb	5.7×10^{-18}	1.2×10^{-20}	3.3×10^{-24}

D_M : Diffusion coefficient of element M

C_M : Solubility of element M in ferrite

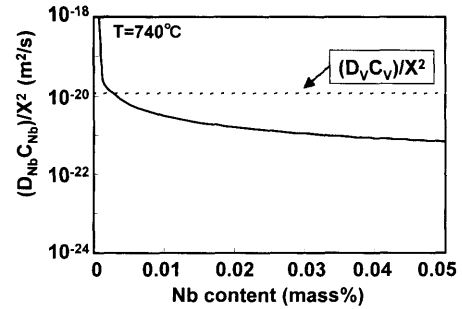


Fig. 13. Effect of Nb content on $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ (calculated by thermo-calc).

0.18 mass%V材、0.18mass%V-0.01mass%Nb材でのPWHT温度(740°C)におけるCr, V, Nbの $D_M C_M$ を、Thermo-calcを用いて計算した結果をTable 4に示す。フェライト中におけるCr, V, Nbの拡散係数 D_M は金属データブック¹⁰⁾のものを引用した。この結果から、Nb-Ti無添加では $D_{Cr} C_{Cr} \gg D_V C_V$ でありVの拡散律速となるが、Nb添加では $D_{Cr} C_{Cr} \gg D_V C_V \gg D_{Nb} C_{Nb}$ となり、Nbの拡散律速となるといえる。 $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ に及ぼすNb量の影響をThermo-calcで計算した結果をFig.13に示す。 $(D_V C_V) / x^2$ の値もあわせて図示した。Nb量が増加するにともない $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ が小さくなる。即ち、粒成長速度が小さくなり、0.025 mass%でNb無添加時の場合($(D_V C_V) / x^2$ の値)の1/10となる。これらの解析結果から、Nbを添加した場合、 $D_{Cr} C_{Cr} \gg D_V C_V \gg D_{Nb} C_{Nb}$ となるためMXの粒成長が著しく抑制されたものと説明でき、析出物の粒成長挙動の観察結果とよく対応する。

一方、V量の変化によりクリープ破断時間および靱性が、0.11 mass% Vでそれぞれ最大値、最小値を示した理由に対しては、MX析出量の変化と粒成長挙動で説明できる。基準成分(0.03 mass% Nb)におけるMXの析出量に及ぼすV量の影響と $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ に及ぼすV量の影響をThermo-calcで計算した結果を、Fig.14に示す。V量の増加とともにMXの析出量は増加するが、その増加率は0.19 mass%以上では低下する。一方、 $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ はV量の増加とともに増加し、特に、0.19 mass%以降は大幅に増加する。V量とともに $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ が増加する理由は、V量の増加にともないMX中のNb量の割合(x)が低下するためである。また、0.19 mass% Vを境にして、MX析出量、 $(D_{Nb} C_{Nb}) / x^2$ の濃度依存性が大きく変化する理由は次のように説明できる。MXは主としてVNで構成されているが、N量が

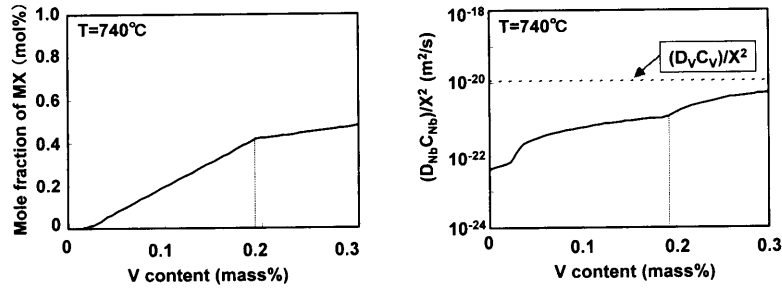


Fig. 14. Effects of V content on mole fraction of MX and $(D_{\text{Nb}}C_{\text{Nb}})/x^2$ (calculated by thermo-calc).

0.050 mass%であるため、ほぼ化学量論比となる0.19 mass%まではVの増加にともないMXの析出量は増加するが、それ以降は余剰NがなくなるためMXの析出量は大きくは増加しなくなる。それにともない固溶V量が多くなりVの活量が高まるため、MX中のNbがマトリックスが吐き出されNb量(C_{Nb})も増加する。その結果、 $(D_{\text{Nb}}C_{\text{Nb}})/x^2$ は0.19 mass%を超えると大幅に増加するようになる」と説明できる。

析出物の析出強化量はオロワン機構で考えた場合、一般に $f/r^{-1/2}$ に比例する。ただし、 f は析出量、 r は析出物の半径を表す。このことから、成長速度が一定の場合(r が一定)は、析出量の増加により析出強化量は増加すると考えられる。一方、析出量(f)が一定の場合は、粒成長速度の増加(r の増加)により析出強化量は低下すると考えられる。このことから、V添加量が少ない領域では添加量の増加にともない、析出強化量は増加するが、添加量が多くなるに従い析出強化量は少なくなり、析出量の変化がなくなる0.19 mass%以上では、添加量の増加とともに析出強化量は減少するものと推察できる。即ち、0~0.19 mass%の間に析出強化量の最大値が存在するといえる。このことは、0.11 mass% Vでクリープ破断時間および靱性がそれぞれ最大、最小値を示した本研究での結果とよく対応している。

5. 結言

高Crフェライト系耐熱鋼溶接金属において、V, Nb, Tiがクリープ破断時間、靱性に及ぼす影響について調査した結

果、下記のことが明らかとなった。

- (1) V量が0.11 mass%でクリープ破断時間は最大となり、靱性は最小となる。
- (2) Nb量が増加するにともない、クリープ破断時間は改善されるが、靱性は劣化する。
- (3) Ti量は極微量の添加により、クリープ破断時間は改善されるが、靱性は劣化する。
- (4) 靱性とクリープ破断時間はトレードオフの関係となるが、Nbの添加は靱性・クリープ破断時間バランスを改善する。
- (5) V, Nb, Ti量による特性の変化はMXの析出形態の変化で説明でき、また、MXの析出形態の変化は、MXの析出の駆動力およびMXの粒成長速度の変化で説明できた。

文 献

- 1) R.Hashizume, K.Miki, T.Azuma, T.Ishiguro, Y.Murata and M.Morinaga: *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 793.
- 2) N.Nishimura and F.Masuyama: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1646.
- 3) K.Yamada, M.Igarashi, S.Muneki and F.Abe: *ISIJ Int.*, **41** (2001), 116.
- 4) K.Hamada, K.Tokuno, T.Takeda and T.Tsuchida: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1634.
- 5) T.Fujita: *J. Jpn. Soc. Heat Treat.*, **27** (1987), 4.
- 6) G.R.Faulkner, J.A.Williams, E.S.Gonzalez and A.W.Marshall: *Mater. Sci. Technol.*, **19** (2003), 347.
- 7) Y.Morimoto, T.Tanaka, S.Ohkita and M.Fuji: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **16** (1998), 512.
- 8) 尾崎良平, 長村光造, 足立正雄, 田村今男, 村上陽太郎: 金属材料基礎学, 朝倉書店, 東京, (1978), 59.
- 9) P.R.Rois: *Mater. Sci. Eng.*, **A171** (1993), 175.
- 10) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2004), 20.